

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-533546
(P2002-533546A)

(43) 公表日 平成14年10月8日 (2002. 10. 8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 8 G 75/02

C 0 8 G 75/02

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2000-591104(P2000-591104)
(86) (22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)
(85) 翻訳文提出日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 3 1 0 9 0
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 3 9 1 9 6
(87) 国際公開日 平成12年7月6日 (2000. 7. 6)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 2 4 , 4 3 6
(32) 優先日 平成10年12月31日 (1998. 12. 31)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,
D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I
T , L U , M C , N L , P T , S E) , J P , K R

(71) 出願人 フイリツプス ヒトロリアム カンパニ
ー
アメリカ合衆国 74004 オクラホマ州,
パートルスビル, フォース アンド キー
ラー
(72) 発明者 カイル, グレン, エフ
アメリカ合衆国 オクラホマ, パートルス
ビル, ドーチェスター ドライブ 2301
(72) 発明者 ゲイベル, ジョン, エフ
アメリカ合衆国 オクラホマ, パートルス
ビル, マウンテン ロード 2600
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (アリーレンスルフィド) を製造する方法

(57) 【要約】

商業的に望ましくない低分子量のポリ (アリーレンスルフィド) から商業的に望ましい高分子量のポリ (アリーレンスルフィド) を製造する新規な処理および回収方法を提供する。この新規方法は、低分子量ポリ (アリーレンスルフィド) の量を低下させる (さもなければ、商業的価値が殆どまたは全くなく、廃棄する必要が生じることがある)。

【特許請求の範囲】

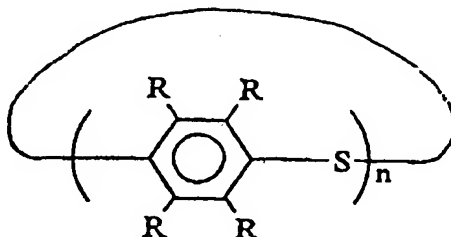
【請求項1】 下記工程を含む、ポリ（アリーレンスルフィド）を製造する方法、

1) 重合反応混合物から第一高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物の過半量を除去し、リサイクル混合物を回収する工程、

ここで、上記重合反応混合物には、上記第一高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物、低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）、環状および直鎖状ポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマー、少なくとも1種の第一極性有機化合物、少なくとも1種の第一促進剤化合物、アルカリ金属副生物、反応物、および水が含まれ、

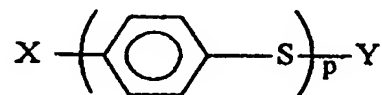
上記リサイクル混合物には、

- (a) 低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）、
- (b) 次式の環状ポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマー、



（ここで、 $4 \leq n \leq 30$ である）、

- (c) 次式の直鎖状ポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマー、



（ここで、 $1 \leq p \leq 50$ であり、XおよびYは独立に水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ハロゲン化フェニル基、ヒドロキシ基またはその塩、環状アミド、メルカプタン基またはその塩、置換されていてもよい次式のアミン、



(ここで、 R^1 および R^2 は独立に水素原子、1から10個の炭素原子を有するアルキル基、1から10個の炭素原子を有するカルボン酸または1から10個の炭素原子を有するカルボキシラートである)

である)

が含まれている、

2) 上記リサイクル混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、上記リサイクル混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加することのみからなる方法によって、二相リサイクル混合物を形成する工程、

3) 上記二相リサイクル混合物を加熱して、リサイクル生成物反応混合物を製造する工程、

4) 上記リサイクル生成物反応混合物から第二高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物を回収する工程。

【請求項2】 前記リサイクル混合物が、

1) 前記重合反応混合物の温度を下げて、前記高分子量P(A S)生成物、前記低分子量P(A S)、並びに環状および直鎖状P(A S)オリゴマーを固化する工程、および

2) 上記高分子量P(A S)生成物を除去し、上記リサイクル混合物として利用するため、上記低分子量P(A S)並びに環状および直鎖状P(A S)オリゴマーを回収する工程、

を含む方法によって調製される、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記リサイクル混合物が、

1) a) 前記重合反応混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、b) 前記重合反応混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加することのみからなる方法によって、二相重

合反応混合物を形成する工程、

ここで、上記二相重合反応混合物は、重合体に富み密度の高い液相および重合体に乏しく密度の低い液相を含み、

上記の重合体に富み密度の高い液相は、本質的に全ての上記高分子量P (A S) 生成物、上記のより低分子量のP (A S) 並びに環状および直鎖状P (A S) オリゴマーの一部を含み、

上記の重合体に乏しく密度の低い液相は、上記のより低分子量のP (A S) 並びに環状および直鎖状P (A S) オリゴマーの残りを含む、

2) 上記リサイクル混合物として利用するため、上記の重合体に乏しい液相を回収する工程、

を含む方法によって調製される、請求項1記載の方法。

【請求項4】 実質的に本明細書に記載された、ポリ（アリーレンスルフィド）を製造する方法。

【請求項5】 例を参照して実質的に本明細書に記載された、ポリ（アリーレンスルフィド）を製造する方法。

【請求項6】 請求項1記載の方法によって製造される場合の、ポリ（アリーレンスルフィド）。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリ（アリーレンスルフィド）（以下、P（AS）という）を製造する方法に関するものである。

【0002】

種々の工業的および商業的用途のためのP（AS）の製造はかなり以前から知られている。P（AS）は、例えば射出成形および押出成形技術により、部品、フィルムおよび繊維など（これらに限定されるわけではない）の多様な製品に成形できる。これらの製品は、耐熱性および耐薬品性が望まれる種々の応用に用途がある。P（AS）は、例えば、電気および電子部品並びに自動車部品を調製するための材料として利用することができる。

【0003】

一般に、P（AS）は、ジハロゲン化芳香族化合物、第一極性有機化合物、および硫黄源を含む反応物を重合条件下で接触させ、重合反応混合物を生成させることによって調製される。重合反応混合物からの高分子量P（AS）生成物の回収においては、商業的に使用できない混合物が残る。高分子量P（AS）生成物が、上記のような商業目的で利用されるのである。

【0004】

そのリサイクル混合物には、低分子量P（AS）並びに直鎖状および環状のP（AS）オリゴマーが含まれる。リサイクル混合物はその望ましくない物理的特性のために、しばしば「スライム」と呼ばれる。残念ながら、リサイクル混合物は、低分子量P（AS）並びに直鎖状および環状のP（AS）オリゴマーを含むにも拘わらず、殆どまたは全く商業的価値を有しない。従って、リサイクル混合物はしばしば埋立てまたは他の廃棄施設において廃棄される。

【0005】

P（AS）工業においては、高分子量P（AS）を製造するため、リサイクル混合物を回収、リサイクルおよび／または重合する方法に対する必要がある。

【0006】

本発明は、P（AS）生成物を製造するためのより効率的な方法を提供する。

【0007】

また、本発明は、リサイクル（つまり商業的に使用できない）混合物を利用して、商業的に望ましい、第二の、より高分子量のP（AS）生成物を製造する方法を提供する。

【0008】

本発明に従えば、第二高分子量P（AS）生成物を製造する方法が提供され、その方法は以下の工程を含む。

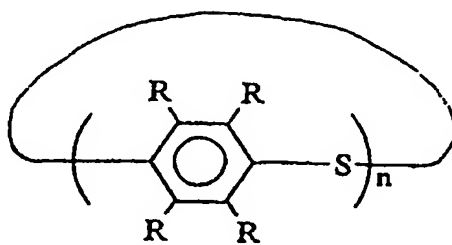
1) 重合反応混合物から第一高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物の過半量を除去し、リサイクル混合物を回収する工程、

ここで、上記重合反応混合物には、上記第一高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物、低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）、環状および直鎖状ポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマー、少なくとも1種の第一極性有機化合物、少なくとも1種の第一促進剤化合物、アルカリ金属副生物、反応物および水が含まれ、

上記リサイクル混合物には、

(a) 低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）、

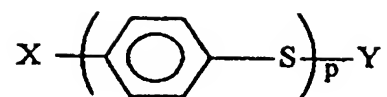
(b) 次式の環状ポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマー、



（ここで、 $4 \leq n \leq 30$ である）、

ここでRは、水素並びに約6個から約24個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、およびアリールアルキル基からなる群より選択される、

(c) 次式の直鎖状ポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマー、



(ここで、 $1 \leq p \leq 50$ であり、XおよびYは独立に水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ハロゲン化フェニル基、ヒドロキシ基およびその塩、環状アミド、メルカプトン基およびその塩、置換されていてもよい次式のアミン、



(ここで、 R^1 および R^2 は水素原子、1から10個の炭素原子を有するアルキル基、1から10個の炭素原子を有するカルボン酸および1から10個の炭素原子を有するカルボキシラートからなる群より選択される)

からなる群より選択される)

が含まれている、

2) a) 上記リサイクル混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、および、

b) 上記リサイクル混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加すること、

からなる群より選択される方法によって、二相リサイクル混合物を形成する工程、

3) 上記二相リサイクル混合物を加熱して、リサイクル生成物反応混合物を製造する工程、

4) 上記リサイクル生成物反応混合物から第二高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物を回収する工程。

【0009】

本発明の別の態様は、第二高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物を製造する方法を提供する。本発明の第一の態様においては、工程1は重合混合物か

ら第一高分子量P (A S) 生成物の過半量を除去し、リサイクル混合物を回収することを含む。本明細書で使用される「高分子量」または「高分子量P (A S)」という用語は、未架橋状態で商業的に望ましくかつ使用可能な程度に十分高い分子量を有するあらゆるP (A S) を意味する。一般に、高分子量P (A S) のメルトフローは、米国特許第5, 334, 701号に開示されているように、通常、約3, 000 g/10分より小さい。

【0010】

重合反応混合物には、第一高分子量P (A S) 生成物、低分子量P (A S)、環状および直鎖状P (A S) オリゴマー、少なくとも1種の極性有機化合物、少なくとも1種の第一促進剤化合物、ハロゲン化アルカリ金属副生物、反応物、および水が含まれる。本明細書で使用される「低分子量」または「低分子量P (A S)」という用語は、未架橋状態で商業的に望ましくなく、かつ、使用できない程度に十分低い分子量を有するあらゆるP (A S) を意味する。一般に、低分子量P (A S) のメルトフローは米国特許第5, 334, 701号に開示されているように、通常、約3, 000 g/10分より大きい。本発明において有用な重合反応混合物は、当業者に公知の任意の方法によって製造することができる。本発明において有用な重合反応混合物の例は、米国特許第3, 919, 177号、第3, 354, 129号、第4, 038, 261号、第4, 038, 262号、第4, 116, 947号、第4, 282, 347号および第4, 350, 810号に従って調製されるものである。

【0011】

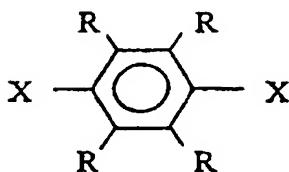
一般に、重合反応混合物は、ジハロゲン化芳香族化合物、少なくとも1種の第一極性有機化合物、少なくとも1種の硫黄源、少なくとも1種の塩基、および少なくとも1種の第一促進剤化合物を含む反応物を、重合条件下で接触させることによって調製される。

【0012】

本発明の方法によって処理することのできる反応混合物は、反応混合物の成分を予備混合して錯体を形成させた後、成分の全部を重合条件下で一緒に合わせたものも含む。

【0013】

重合反応混合物を製造するのに好適なジハロゲン化芳香族化合物は、以下の式で表される。



ここで、Xはハロゲンであり、Rは、水素並びに約6個ないし約24個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、およびアリールアルキル基からなる群より選択される。ジハロゲン化芳香族化合物の例には、p-ジクロロベンゼン、p-ジブromoベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-ブromoベンゼン、1-クロロ-4-ヨードベンゼン、1-ブromo-4-ヨードベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1-エチル-4-イソプロピル-2,5-ジブromoベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-ブチル-4-シクロヘキシル-2,5-ジブromoベンゼン、1-ヘキシル-3-ドデシル-2,5-ジクロロベンゼン、1-オクタデシル-2,5-ジヨードベンゼン、1-フェニル-2-クロロ-5-ブromoベンゼン、1-p-トリル-2,5-ジブromoベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジクロロベンゼン、1-オクチル-5-(3-メチルシクロペンチル)-2,5-ジクロロベンゼン、およびそれらの混合物からなる群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明に使用される好ましいジハロゲン化芳香族化合物は、入手し易く、使用し易く、かつ、重合生産性が高いという理由から、p-ジクロロベンゼン（以下、DCBという）である。

【0014】

少なくとも1種の第一極性有機化合物を、重合混合物を製造するために使用する。第一極性有機化合物には、1分子あたり約1個から約10個の炭素原子を有する、環状または非環状の有機アミドが含まれるが、これらに限定されるもので

はない。典型的な第一極性有機化合物は、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルプロピオンアミド、N, N-ジプロピルブチルアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、 ϵ -カプロラクタム、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、N, N'-エチレンジ-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチルウレア、およびそれらの混合物からなる群より選択される。上記重合反応混合物を製造するのに使用される好ましい第一極性有機化合物は、入手し易く、使用し易いという理由でNMPである。

【0015】

任意の適当な硫黄源を使用して上記重合反応混合物を製造することができる。典型的な硫黄源は、チオサルフェート、置換されていてもよいチオウレア、環状および非環状のチオアミド、チオカルバメート、チオカルボナート、トリチオカルボナート、メルカプタン、メルカプチドおよびスルフィドから選択される有機硫黄含有化合物、硫化水素、五硫化磷、二硫化炭素および炭素オキシスルフィド、およびアルカリ金属のスルフィドおよびビスルフィド、並びにそれらの混合物からなる群より選択される。一般に、硫黄源としてアルカリ金属ビスルフィド（そのアルカリ金属は、入手し易く、使用し易いという理由で、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選択される）を使用するのが好ましい。好ましいアルカリ金属ビスルフィドは、入手し易く、安価であるという理由で、硫化水素ナトリウム (NaSH) である。

【0016】

重合反応混合物を製造するために好適な塩基は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、およびそれらの混合物からなる群より選択される水酸化アルカリ金属である。所望ならば、この塩基は、対応する酸化物と水の反応により、その場 (in situ) 製造することができる。好ましい塩基は、入手し易く、使用し易いという理由で水酸化ナトリウム (NaOH) である。

【0017】

少なくとも1種の第一促進剤化合物を、上記重合反応混合物を製造するために使用する。この第一促進剤化合物は、カルボン酸アルカリ金属、上記極性有機化合物に可溶なハロゲン化アルカリ金属、水、およびそれらの混合物からなる群より選択される。高分子量P (AS) 生成物の製造における第一促進剤化合物の使用は、米国特許第5, 334, 701号に開示されている。

【0018】

カルボン酸アルカリ金属は R^3-COOM の式で表すことができ、ここで促進剤の R^3 は、1から約20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であって、アルキル、シクロアルキルおよびアリール基並びにそれらの組合せ（例、アルキルアリール、アルキルシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールアルキル、アリールシクロアルキル、アルキルアリールアルキルおよびアルキルシクロアルキルアルキル）からなる群より選択され、Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選択されるアルカリ金属である。より効率的な重合反応とするためには、 R^3 が1から約6個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、Mがリチウムまたはナトリウムであることが好ましい。所望ならば、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物を、水和物または水溶液または水中分散液として使用することができる。所望ならば、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、対応するカルボン酸および水酸化アルカリ金属またはアルカリ金属カルボナートとの反応によってその場製造することができる。上記重合反応混合物を製造するために用い得る、好適なカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム、2-メチルプロピオン酸リチウム、酪酸ルビジウム、吉草酸リチウム、吉草酸ナトリウム、ヘキサン酸セシウム、ヘプタン酸リチウム、2-メチルオクタン酸リチウム、ドデカン酸カリウム、4-エチルテトラデカン酸ルビジウム、オクタデカン酸ナトリウム、ヘンエイコサン酸ナトリウム、シクロヘキサンカルボン酸リチウム、シクロドデカンカルボン酸セシウム、3-メチルシクロペンタンカルボン酸ナトリウム、シクロヘキシル酢酸カリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、m-トルイル酸カリウム、フェニル酢酸リチウム、4-フェニルシクロヘキサンカル

ボン酸ナトリウム、p-トリル酢酸カリウム、4-エチルシクロヘキシル酢酸リチウム、およびそれらの混合物からなる群より選択される。本発明で使用される、好ましいカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、入手し易く、安価でかつ効果的であるという理由で、酢酸ナトリウム (NaOAc) である。

【0019】

本発明において有用なハロゲン化アルカリ金属促進剤化合物は、第一極性有機化合物に可溶なものか、または、第一極性有機化合物と他の促進剤化合物との混合物に可溶化することのできるものである。例えば、塩化リチウムは、NMPなどのようなある種の極性有機化合物に可溶であるため、第一促進剤化合物として有用である。

【0020】

重合反応を行うことのできる温度は、広い範囲で変更し得る。一般に、その温度は約150℃から約375℃、好ましくは200℃から285℃の範囲である。反応時間は、通常、約10分から約3日、好ましくは1時間から8時間の範囲である。圧力は、ジハロゲン化芳香族化合物および第一極性有機化合物を実質的に液相に維持し、かつ、その中に硫黄源を保持するのに十分でありさえすればよい。

【0021】

重合反応が終了した時点で、重合反応混合物には、第一高分子量P(AS)生成物、低分子量P(AS)、環状並びに直鎖状のP(AS)オリゴマー、少なくとも1種の第一極性有機化合物、少なくとも1種の第一促進剤化合物、アルカリ金属副生物、反応物、および水が含まれている。重合反応混合物は、反応温度において実質的に液状である。ハロゲン化アルカリ金属副生物は沈殿として存在する。

【0022】

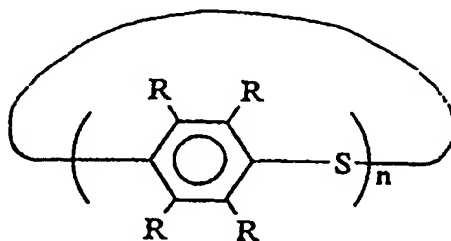
上記重合反応混合物から上記第一高分子量P(AS)生成物の過半量を除去し、そして、商業的に望ましくない、リサイクル混合物を回収する。このリサイクル混合物を回収するために、上記第一高分子量P(AS)生成物を上記重合反応混合物から当業者に公知の任意の方法によって除去することができる。

【0023】

リサイクル混合物中には、低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）並びに環状および直鎖状のポリ（アリーレンスルフィド）オリゴマーが含まれる。リサイクル混合物中に含まれるポリ（アリーレンスルフィド）は、重合方法で得られる上記第一高分子量P（AS）生成物の分子量よりも低分子量である。一般に、低分子量P（AS）は、第一高分子量P（AS）生成物（上記低分子量P（AS）はこの中から除去されたものである）中に含まれると高分子量P（AS）生成物の物性に有害な効果を及ぼすほど十分低い分子量を有する。好ましくは、上記リサイクル混合物中に含まれる低分子量P（AS）は、ASTM D1238、条件316/0.345および条件316/5にそれぞれ従って測定された第一高分子量P（AS）生成物（上記低分子量P（AS）はこの中から除去されたものである）の押出速度およびメルトフローレートより少なくとも50%大きな押出速度およびメルトフローレートを有する。

【0024】

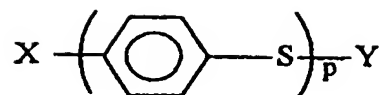
リサイクル混合物中に含まれる環状オリゴマーは次式を有する。



ここで、 $4 \leq n \leq 30$ であり、Rは水素並びに約6個から約24個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、およびアリールアルキル基からなる群より選択される。

【0025】

リサイクル混合物中に含まれる直鎖状オリゴマーは一般に次式を有する。



ここで、XおよびYは重合の副生物として生じる末端基である。典型的に存在するであろう末端基は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化フェニル基、チオール類およびその塩類、フェノキシ基、ヒドロキシル基およびその塩類、メルカプタン基およびその塩類、および環状アミド基、および置換されていてもよい次式のアミン類である。



ここで、R¹およびR²は水素、1から10個の炭素原子を有するアルキル基、1から10個の炭素原子を有するカルボン酸類およびそれらの塩類から選ばれる。

【0026】

このリサイクル混合物には、他の成分、例えば、上記第一極性有機化合物、上記第一促進剤化合物、ジハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカリ金属副生物、およびポリ（アリーレンスルフィド）の重合または回収の過程で持込まれる種々の汚染物なども含まれ得る。

【0027】

本発明の1つの態様においては、上記リサイクル混合物は、上記重合反応混合物の温度を下げて、上記高分子量P（AS）生成物、上記低分子量P（AS）、並びに環状および直鎖状P（AS）オリゴマーを固化することによって調製することができる。次いで、当業者に公知の任意の手段によって、この高分子量P（AS）生成物を除去する。例えば、上記高分子量P（AS）生成物は、リサイクル混合物を回収するのに適当なサイズのメッシュを有する篩を通して選別することによって除去することができる。

【0028】

本発明のもう一つの態様においては、上記リサイクル混合物を、上記重合反応混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、上記重合反応混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加することからなる群より選択される方法により、二相重合反応混合物を形成することによって調製する。

【0029】

上記二相重合反応混合物は、重合体に富み密度の高い液相（以下、「下層」という）および重合体に乏しく密度の低い液相（以下、「上層」という）を含む。この下層は、本質的に全ての高分子量P（AS）生成物と、一部の、好ましくは少量の、上記のより低分子量P（AS）並びに環状および直鎖状P（AS）オリゴマーを含む。上記上層は、より低分子量のP（AS）並びに環状および直鎖状P（AS）オリゴマーの残りを含む。この上層は、回収して上記リサイクル混合物として利用することができる。

【0030】

二相重合反応混合物を形成するためには、上記重合反応混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持するか、さもなければ、十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加しなければならない。

【0031】

二相重合反応混合物を形成するために重合反応混合物中に保持される第一極性有機化合物の量または添加される上記第二極性有機化合物の量は、溶液を形成させるのに十分でなければならない。言い換えれば、高分子量P（AS）生成物、低分子量P（AS）、並びに環状および直鎖状のP（AS）オリゴマーを溶解させるには、十分な第一極性有機化合物を保持しなければならないか、さもなければ、十分な第二極性有機化合物を添加しなければならない。一般に、この合計量は、高分子量P（AS）生成物中の硫黄1モル当たり、上記第一および／または第二極性有機化合物約2モルから約25モルの範囲内である。

【0032】

促進剤化合物として水が使用される場合には、二相重合反応混合物を形成するために、重合反応混合物中に保持または添加される水の量は種々の因子に依存す

る。これらの因子には、重合反応混合物の分子量、反応混合物の温度、高分子量 P (A S) 生成物の濃度、およびその他の促進剤化合物の存否が含まれるが、これらに限定されるものではない。大雑把に言って、保持または添加される促進剤化合物としての水の量は、高分子量 P (A S) 生成物中の硫黄 1 モル当たり、水約 0.2 から約 10 モルの範囲内である。

【0033】

上記促進剤化合物として使用することのできるカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、本開示中で先に論じたものと同一とすることができる。カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、上記二相重合反応混合の形成を促進するのに十分な任意の量で使用できるが、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物が水と共に使用される場合には、高分子量 P (A S) 生成物中の硫黄 1 モル当たり、約 0.01 から約 2 モルの範囲の量のカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物が一般に使用されるであろう。特定のカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物が水なしで使用される場合、その使用される量は、高分子量 P (A S) 生成物中の硫黄 1 モル当たり、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物約 0.01 から約 2 モルの範囲であろう。

【0034】

本発明において有用なハロゲン化アルカリ金属促進剤化合物は、第一および第二極性有機化合物に可溶なものであるか、または、第一および／または第二極性有機化合物と他の促進剤化合物との混合物に可溶化することのできるものである。例えば、NMP などのようなある種の第一および第二極性有機化合物に可溶であるため、塩化リチウムが促進剤化合物として有用である。これに対して、塩化ナトリウムは、NMP 中に加えられた時に不溶性であり、従ってそれ自体は促進剤化合物として有用ではない。

【0035】

二相反応混合物の形成は温度によって影響され得る。温度が高ければ高いほど極性有機化合物中への固体 P (A S) 重合体の溶解が促進される一方、温度が低ければ低いほど、二相重合反応混合物の形成が促進されるようである。温度は、第一および第二極性有機化合物、第一および第二促進剤化合物、高分子量 P (A

S) 生成物、低分子量P (A S)、並びに環状および直鎖状のP (A S) オリゴマーが、適用される圧力下で、分解または蒸発する温度よりも低く保たなければならない。一般に、約200℃から約300℃、好ましくは220℃から270℃の範囲の温度が用いられる。

【0036】

上記下層には、本質的に全てのより高分子量のP (A S) 画分と、一部のより低分子量のP (A S) 画分およびP (A S) オリゴマーが含まれる。上層には、より低分子量のP (A S) 画分並びに環状および直鎖状P (A S) オリゴマーの残りが含まれる。理論的には、上相に高分子量P (A S) 生成物が含まれるはずはないが、実際には上相に、下相由来の上記高分子量P (A S) 生成物の一部がさらに含まれることがある。この上相は、本発明におけるリサイクル混合物として利用することができる。

【0037】

上相は、当業者に公知の任意の方法によって上記下相から除去することができる。例えば、粘度または密度に基づいて上下相の境界を検知する手段と、所望の相の除去口を取付けた混合・静置装置中で下相を上相から分離できる。上下相の分離を促進するために、反応混合物を静置状態におくことが好ましい。

【0038】

この分離方法の第二工程は、上記リサイクル混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、上記リサイクル混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤を添加することからなる群より選択される方法によって、二相リサイクル混合物を形成することである。この工程は、二相重合反応混合物を製造するために先に論じたものと同じである。

【0039】

二相リサイクル混合物を形成するためには、このリサイクル混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持するか、または、十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加しなければならない。リサイクル混合物中に保持される第一極性有機化合物の量または第二極性有機化合物の量は、上に記載した。促進剤化合物として水が使用される場合、二相リサイクル混合

物を形成するためにリサイクル混合物中に保持または添加される水の量は上記の通りである。上記促進剤化合物として使用し得るカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、本開示中で先に論じたものと同じである。二相リサイクル混合物の形成を促進するのに十分な量のカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物を使用することができるが、それは上記した。本発明に有用なハロゲン化アルカリ金属は上記したものである。

【0040】

二相リサイクル混合物の形成は温度によって影響され得る。温度が高ければ高いほど上記極性有機化合物中への固体P (A S) 重合体の溶解が促進されるのに対し、温度が低ければ低いほど二相リサイクル混合物の形成が促進されるようである。温度は、第一および第二極性有機化合物、第一および第二促進剤化合物、高分子量P (A S) 生成物、低分子量P (A S)、並びに環状および直鎖状のP (A S) オリゴマーが、適用される圧力で、分解または蒸発する温度よりも低く保たなければならない。一般に、約200℃から約300℃、好ましくは220℃から270℃の範囲の温度が用いられる。

【0041】

第三工程は、二相リサイクル混合物を加熱して、第二高分子量P (A S) 生成物を製造することを含む。より多量の第二高分子量P (A S) 生成物を製造するため、二相リサイクル混合物は、約240℃から約270℃、好ましくは、約245℃から約260℃の範囲の温度に加熱される。

【0042】

第四工程は、第二高分子量ポリ (アリーレンスルフィド) 生成物を回収することを含む。この回収は当業者に公知の任意の手段によることができる。例えば、第二高分子量P (A S) 生成物は、ろ過および／または遠心分離系によって回収することができる。

【0043】

驚くべきことに、第二高分子量P (A S) の回収後に生じる「第二世代スライム」または「第二スライム」を回収する試みはうまくいかないことが分かった。本発明に教示した方法を使用して、使用可能な高分子量P (A S) を製造するこ

とはできなかった。

【0044】

例

以下の例は、本発明の説明に役立てるために提供されるものであって、本発明の合理的な範囲を制限すると解釈されることを意図するものではない。

【0045】

供給原料調製

ポリフェニレンスルフィド（PPS）の製法によって製造された二相重合反応混合物を冷却して、液体中固体スラリーを製造し、次いで、80メッシュの篩であるU. S. Sieve（0.0070インチの開口部）を通して篩別し、上相中の固体から下相中の固体を分離した。下相中の本質的に全ての固体が篩上に残った。上相中の固体および篩上にかからなかった全ての下相中の固体は、篩を通過して流れ出て、リサイクル混合物（供給原料1）を生成した。

【0046】

このリサイクル混合物（供給原料1）を、ブフナー漏斗と濾紙を用いてろ過し、第一極性有機化合物の過半量、第二極性有機化合物、第一促進剤化合物、第二促進剤化合物、水、およびその他のあらゆる可溶性化合物を除去して、供給原料2を生成した。本質的に全ての高分子量ポリフェニレンスルフィド（PPS）生成物は、80メッシュ篩を通して篩別することによって除去されていたはずである。供給原料2は灰色のスラッジ状の外観を呈していた。

【0047】

供給原料2を水洗、次いで真空オーブン中約80℃で乾燥することによって供給原料3を製造した。供給原料3は、3300g／10分のメルトフローインデックスで特徴付けられた。

【0048】

リサイクルされたNMPは、先の重合工程からリサイクルされたNMPを分別蒸留することにより得た。低沸点成分（つまり水およびDCB）は蒸留で除去した。次いで、NMPをより高沸点成分（つまりオリゴマー状PPS）から蒸留した。

【0049】

分析方法

A S T M D 1 2 3 8 - 8 6、手順B-自動時間フローレート手順、条件316/5.0を5分間の予備加熱時間を用いるように修正した方法によってメルトフローレートを求め、そのフローレート値をg/10分の単位で表した。メルトフローインデックスは重合体の分子量の指標であり、メルトフローインデックスが低ければ分子量が高いことを示す。

【0050】

ある特定の供給原料の高分子量PPSへの転化パーセントは、製造された高分子量PPSのグラム数を、使用した供給原料のグラム数で割り、100をかけることによって計算した。

【0051】

実験手順

無水酢酸ナトリウム、水、NMP、およびDCBの量を変えて、それぞれ異なる供給原料と共に反応器に入れ、二相リサイクル混合物を形成した。反応器は、50psigの窒素の加圧・開放を5サイクル行い、次いで200psigの窒素で5サイクル行って、脱酸素した。この反応器を235℃から約270℃の範囲の温度に加熱し、6時間までの時間維持し、第二高分子量PPS生成物を製造した。反応混合物を所定の時間および温度に維持した後、ヒーター電源を切ることで冷却を行った。二相リサイクル混合物の攪拌を、温度が220℃に達するまで475rpmで続け、その後攪拌機を止めた。二相リサイクル混合物の温度が150℃になった時点で、ヒーターを反応器からはずした。製造された第二高分子量PPS生成物と第二世代スライム（「第二スライム」）混合物を上記のようにして分離した。第二高分子量PPSは水洗した。乾燥した第二高分子量PPS生成物微粒子および第二スライムの重量（質量）を得た。

【0052】

例1

これらの実験の目的は、二相リサイクル混合物から第二高分子量PPS生成物を製造するために、追加のDCBが必要かどうかを見極めることであった。この

実験の結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

表1

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	DCB添加 量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量(g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
100	42.87	1	1.586	4.756 (R)	1.18	260	2	8.78	28.5	120	66.5
110	42.87	1	1.586	4.756 (R)	0	260	2	9.44	34.48	330	80
120	42.87	1	1.586	4.756 (V)	1.18	260	2	6.35	32.43	200	75.6
150	42.87	0.5	1.586	4.756 (V)	0	260	2	11.06	27.82	190	64.9

(R) : リサイクルNMP

(V) : 「パージン」 NMP、Fisher Scientific Co. より入手した状態で使用した。

【0054】

これらのデータから、二相反応混合物から第二高分子量PPS生成物を製造す

るためには、過剰のDCBを添加する必要がないことが分かる。実験番号110でのメルトフローレート（メルトインデックス）ははるかに高くなっているが、これはおそらく高収率（80%）のせいであろう。この高収率は、若干のスライムが高分子量生成物中に含まれたためのものであり、これは二相の物理的分離が良くなかった結果である。

【0055】

例2

この実験の目的は、供給原料3を第二高分子量PPS生成物に転換する方法において、バージンNMPが使用できるかどうかを見極めることであった。この実験の結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

表2

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	DCB添加 量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量 (g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
110	42.87	1	1.586	4.756 (R)	1.18	260	2	8.78	28.5	120	66.5
120	42.87	1	1.586	4.756 (V)	1.18	260	2	6.35	32.43	200	75.6

(R) : リサイクルNMP

(V) : 「バージン」 NMP

これらのデータから、リサイクルまたはバージンのNMPの使用が、供給原料3からの第二高分子量PPS生成物の製造に影響を及ぼさないことが分かる。これは、収率とメルトフローレートの二律背反性のもう一つの例である。少量のスライムを高分子量PPS生成物微粒子に添加すると、収率は上がるが、メルトフローレートも増大する。

【0058】

例3

この実験の目的は、酢酸ナトリウムの量の低減が、製造される第二高分子量PPS生成物の量およびメルトフローインデックスに影響を与え得るかどうかを見極めることであった。

【0059】

【表3】

表 3

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	DOB添加 量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量(g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
130	42.87	0.5	1.586	4.756 (R)	1.18	260	2	11.43	28.5	170	67
140	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	1.18	260	2	14.15	26.84	140	62.6

(R) : リサイクルNMP

【0060】

これらのデータから、酢酸ナトリウムの量を低減しても、製造される第二高分

子量PPS生成物のメルトフローインデックスには影響がない。従って、二相条件が存在すれば、十分な第一促進剤化合物を保持することによるか、または、十分な第二促進剤化合物を添加することによって、第二高分子量PPS生成物の製造のために、第一および／または第二促進剤化合物を追加することは必要でない。

【0061】

例4

実験番号160の目的は、供給原料2が第二高分子量PPS生成物に転換できるかどうかを見極めることであつた。供給原料2は、ろ過はされてはいるが、水洗して塩化ナトリウムと酢酸ナトリウムを除去してはいないリサイクル混合物である。この実験の結果を表4に示す。

【0062】

【表4】

表4

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	p-DCB添加 量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量(g)	メルトイン デックス (g/10分)
160	301	0	1.586	2.727 (V)	1.18	260	2	9.44	13.3	50

(V) : 「ベンジン」 NMP

【0063】

出発材料が供給原料2だったので、この実験での転化率は、製造された第二高

分子量PPS生成物の量を求め、それを第二スライムおよび第二高分子量PPS生成物の合計量で割ることによって計算した。かくして、実験番号160についての転化率は、ここに記載した計算に基づいて、58.5%であった。これらのデータから、塩化ナトリウムおよび酢酸ナトリウムが、第二高分子量PPS生成物の製造を妨害することなく、二相リサイクル混合物中にとどまり得ることを示している。

【0064】

例5

実験番号170の目的は、供給原料1が、第二高分子量PPS生成物を製造するために使用できるかどうかを見極めることであった。この実験の結果を表5に示す。

【0065】

【表5】

表 5

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	p-DCB添加 量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量(g)	メルトイン デックス (g/10分)
170	600	0	1.76	0	0.01	260	2	11.8	6.85	6.1

(V) : 「ベンジン」 NMP

【0066】

出発材料が供給原料2だったので、この例における転化率は、製造された第二高分子量PPS生成物の量を求め、それを第二スライムおよび第二高分子量PPS生成物の合計量で割ることによって計算した。かくして、実験番号170につ

いての転化率は、ここに記載された計算法に基づいて、36.7%であった。これらのデータから分かるように、第二スライムの製造量は多くなったが、製造された第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスが低下したことによって示されるとおり、高分子量PPSの分子量はずっと高くなっている。

【0067】

例6

この実験の目的は、供給原料3の量に比してNMPおよび水の量を増すと、製造される第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスが変化するかどうかを見極めることであった。この実験の結果を表6に示す。

【0068】

【表6】

表 6

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	p-DCB添 加量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量(g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
180	21.43	0.25	1.586	4.756 (R)	0	260	2	9.74	10.66	22	49.7
190	18.67	0.329	2.061	6.183 (R)	0	260	2	7.57	7.5	19	40.6
290	21.43	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	2	9.59	11.43	37	46.8
110	42.87	0	1.586	4.756	0	260	2	9.44	34.48	330	80.0
240	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	2	15.3	24.9	86	58.1

(R) : リサイクルNMP

実験番号180、190および290においては、供給原料3の量に比してNMPおよび水の量を増した。この増加は、データが示すように、製造される第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスを低下させた。より少量の水およびNMPしか供給原料3に添加しなかった実験番号110における330g/10分および実験番号240における86g/10分に比し、実験番号180、190、および290についてのメルトフローインデックス値は、22g/10分、19g/10分および37.16g/10分であった。これらの実験から、二相りサイクル混合物に対する供給原料が多量になるほど、製造される第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスが高くなることが分かる。

【0070】

例7

この実験の目的は、260℃および245℃の両温度において保持時間を長くすることが供給原料3からの第二高分子量PPS生成物の製造に及ぼす影響を見極めることであった。

【0071】

【表7】

表7

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	p-DCB添 加量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量 (g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
200	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	260	6	13.36	26.77	150	62.4
210	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	260	0.5	14.01	26.48	130	61.8
220	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	260	0	14.64	26.15	160	61
260	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	6	15.89	23.95	60	55.9
240	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	2	15.3	24.9	86	58.1
250	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	0	16.14	25.42	120	59.3

(R) : リサイクルNMP

【0072】

上述の各実験によって示されるとおり、約2時間と約6時間の保持時間の間で

メルトフローインデックス値に著しい差異は見られなかった。しかしながら、保持時間が0時間に近づくにつれて、メルトフローインデックス値が増大した。実験番号220および250（メルトフローインデックス値が各々160 g/10分および129 g/10分であった）において示されるとおりである。従って、最も好ましい保持時間は、約2時間から約6時間までの範囲である。

【0073】

例8

この実験の目的は、二相リサイクル混合物から製造される第二高分子量PPSのメルトフローインデックスに及ぼす温度の影響を見極めることであつた。

【0074】

【表8】

表 8

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	p-DCB添 加量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量(g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
230	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	270	2	16.73	22.77	250	53
240	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	2	15.3	24.9	86	58.1
270	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	235	2	42.49	0	--	0

【0075】

270℃では、製造された第二高分子量PPS生成物は高いメルトフローイン

デックスを有しているが、これは第二高分子量PPS生成物がこの温度で劣化している可能性があることを示している。235℃では、第二高分子量PPS生成物が製造されなかった。従って、これらのデータから、約240℃から約265℃の範囲の温度が、より多量の第二高分子量PPS生成物が製造されるので、好ましいということが分かる。

【0076】

本発明を説明の目的で詳細に記載したが、本発明はこれらによって解釈が狭められまたは制限されるべきではない。この詳細な記載は、本発明の精神と範囲内のあらゆる変更と修正を包含することを意図するものである。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年12月22日(2000.12.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記工程を含む、ポリ(アリーレンスルフィド)を製造する方法、

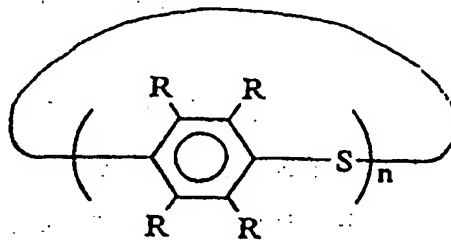
1) 重合反応混合物から第一高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物の過半量を除去し、リサイクル混合物を回収する工程、

ここで、上記重合反応混合物には、上記第一高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物、低分子量ポリ(アリーレンスルフィド)、環状および直鎖状ポリ(アリーレンスルフィド)オリゴマー、少なくとも1種の第一極性有機化合物、少なくとも1種の第一促進剤化合物、アルカリ金属副生物、反応物、および水が含まれ、

上記リサイクル混合物には、

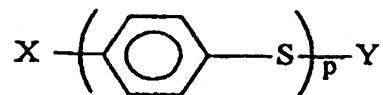
(a) 低分子量ポリ(アリーレンスルフィド)、

(b) 次式の環状ポリ(アリーレンスルフィド)オリゴマー、



(ここで、 $4 \leq n \leq 30$ である)、

(c) 次式の直鎖状ポリ(アリーレンスルフィド)オリゴマー、



(ここで、 $1 \leq p \leq 50$ であり、XおよびYは独立に水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ハロゲン化フェニル基、ヒドロキシ基またはその塩、環状アミド、メルカプタン基またはその塩、置換されていてもよい次式のアミン、



(ここで、 R^1 および R^2 は水素原子、1から10個の炭素原子を有するアルキル基、1から10個の炭素原子を有するカルボン酸または1から10個の炭素原子を有するカルボキシレートである)

である)

が含まれている、

2) 上記リサイクル混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、上記リサイクル混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加することのみからなる方法によって、二相リサイクル混合物を形成する工程、

3) 上記二相リサイクル混合物を加熱して、リサイクル生成物反応混合物を製造する工程、

4) 上記リサイクル生成物反応混合物から第二高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物を回収する工程。

【請求項2】 前記リサイクル混合物が、

1) 前記重合反応混合物の温度を下げて、前記高分子量P(A S)生成物、前記低分子量P(A S)、並びに環状および直鎖状P(A S)オリゴマーを固化する工程、および

2) 上記高分子量P(A S)生成物を除去し、上記リサイクル混合物として利用

するため、上記低分子量P (AS) 並びに環状および直鎖状P (AS) オリゴマーを回収する工程、

を含む方法によって調製される、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記リサイクル混合物が、

1) a) 前記重合反応混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、b) 前記重合反応混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加することのみからなる方法によって、二相重合反応混合物を形成する工程、

ここで、上記二相重合反応混合物は、重合体に富み密度の高い液相および重合体に乏しく密度の低い液相を含み、

上記の重合体に富み密度の高い液相は、本質的に全ての上記高分子量P (AS) 生成物、上記のより低分子量のP (AS) 並びに環状および直鎖状P (AS) オリゴマーの一部を含み、

上記の重合体に乏しく密度の低い液相は、上記のより低分子量のP (AS) 並びに環状および直鎖状P (AS) オリゴマーの残りを含む、

2) 上記リサイクル混合物として利用するため、上記の重合体に乏しい液相を回収する工程、

を含む方法によって調製される、請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記第一極性有機化合物および前記第二極性有機化合物が、

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルプロピオンアミド、N,N-ジプロピルブチルアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、N,N'-エチレンジ-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチルウレアおよびそれらの混合物からなる群より独立に選択される、請求項1記載の方法。

【請求項5】 上記第一極性有機化合物または上記第二極性有機化合物がN-メチル-2-ピロリドンである、請求項4記載の方法。

【請求項6】 上記第一促進剤化合物および上記第二促進剤化合物が、カル

ボン酸アルカリ金属類であり、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム、2-メチルプロピオン酸リチウム、酪酸ルビジウム、吉草酸リチウム、吉草酸ナトリウム、ヘキサン酸セシウム、ヘプタン酸リチウム、2-メチルオクタン酸リチウム、ドデカン酸カリウム、4-エチルテトラデカン酸ルビジウム、オクタデカン酸ナトリウム、ヘンエイコサン酸ナトリウム、シクロヘキサンカルボン酸リチウム、シクロドデカンカルボン酸セシウム、3-メチルシクロペンタンカルボン酸ナトリウム、シクロヘキシル酢酸カリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、m-トルイル酸カリウム、フェニル酢酸リチウム、4-フェニルシクロヘキサンカルボン酸ナトリウム、p-トリル酢酸カリウム、4-エチルシクロヘキシル酢酸リチウムおよびそれらの混合物からなる群より独立に選択される、請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記第一促進剤化合物または前記第二促進剤化合物が酢酸ナトリウムである、請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記第一促進剤化合物または前記第二促進剤化合物が塩化リチウムである、請求項1記載の方法。

【請求項9】 添加したジハロゲン化芳香族化合物類が前記リサイクル混合物中に実質的に存在しない、請求項1記載の方法。

【請求項10】 添加した硫黄源が前記リサイクル混合物中に実質的に存在しない、請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記リサイクル混合物が、低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）であって前記第一高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）（上記低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）はこの中から除去されたものである）の押出速度およびメルトフローレートより少なくとも50%大きい押出速度およびメルトフローレートを有するものを含む、請求項1記載の方法。

【請求項12】 前記リサイクル混合物が、前記第一極性有機化合物類、前記第一促進剤化合物類、ジハロゲン化芳香族化合物類、ハロゲン化アルカリ金属副生物、およびポリ（アリーレンスルフィド）の重合または回収中に導入される各種の汚染物からなる群より選択される、少なくとも1つの他の成分をさらに含

む、請求項1記載の方法。

【請求項13】 前記リサイクル混合物中に保持される前記第一極性有機化合物の量、または、前記リサイクル混合物に添加される前記第二極性有機化合物の量が、前記高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物中の硫黄1モル当たり、上記第一および／または第二極性有機化合物類約2モルから約25モルの範囲である、請求項1記載の方法。

【請求項14】 前記第一促進剤化合物または前記第二促進剤化合物が水であって、前記リサイクル混合物中に添加または保持されるその量が、前記高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物中の硫黄1モル当たり、水約0.2から約10モルの範囲である、請求項13記載の方法。

【請求項15】 前記促進剤化合物がカルボン酸アルカリ金属促進剤であって、前記リサイクル混合物中に添加または保持されるその量が、前記高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物中の硫黄1モル当たり、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物約0.01から約2モルの範囲である、請求項13記載の方法。

【請求項16】 前記二相リサイクル混合物の形成を、220℃から270℃の範囲の温度において行う、請求項1記載の方法。

【請求項17】 前記二相リサイクル混合物を240℃から265℃の範囲の温度に加熱する、請求項1記載の方法。

【請求項18】 前記二相リサイクル混合物を、240℃から265℃の範囲の温度に、約2時間から約6時間の範囲の間加熱する、請求項15記載の方法。

【請求項19】 ジハロゲン化芳香族化合物を添加しない、請求項1記載の方法。

【請求項20】 硫黄源を添加しない、請求項1記載の方法。

【請求項21】 本質的に下記工程からなる方法、

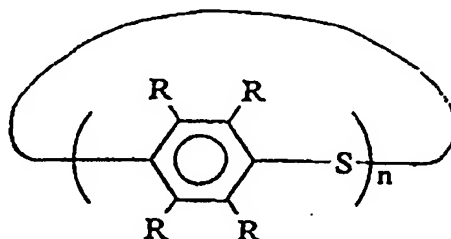
1) 重合反応混合物から第一高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）生成物の過半量を除去し、リサイクル混合物を回収する工程、

ここで、上記重合反応混合物には、上記第一高分子量ポリ（アリーレンスルフ

イド) 生成物、低分子量ポリ (アリーレンスルフィド)、環状および直鎖状ポリ (アリーレンスルフィド) オリゴマー、少なくとも1種の第一極性有機化合物、少なくとも1種の第一促進剤化合物、アルカリ金属副生物、反応物、および水が含まれ、

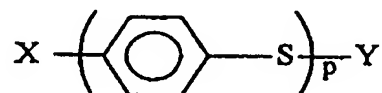
上記リサイクル混合物には、

- (a) 低分子量ポリ (アリーレンスルフィド)、
- (b) 次式の環状ポリ (アリーレンスルフィド) オリゴマー、



(ここで、 $4 \leq n \leq 30$ である)、

- (c) 次式の直鎖状ポリ (アリーレンスルフィド) オリゴマー、



(ここで、 $1 \leq p \leq 50$ であり、XおよびYは独立に水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ハロゲン化フェニル基、ヒドロキシ基およびその塩、環状アミド、メルカプタン基およびその塩、置換されていてもよい次式のアミン、



(ここで、 R^1 および R^2 は水素原子、1から10個の炭素原子を有するアルキル基、1から10個の炭素原子を有するカルボン酸および1から10個の炭素原子を有するカルボキシラートからなる群より選択される)

からなる群より選択される)

が含まれ、

添加したジハロゲン化芳香族化合物類も添加した硫黄源も実質的に存在しない

、

2) 前記高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物中の硫黄1モル当たりN-メチル-2-ピロリドンを経約2モルから約25モル、かつ、前記高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物中の硫黄1モル当たり酢酸ナトリウムを経約0.

01から約2モル、保持すること、および、

上記リサイクル混合物に、前記高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物中の硫黄1モル当たりN-メチル-2-ピロリドンを経約2モルから約25モル、かつ、前記高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物中の硫黄1モル当たり酢酸ナトリウムを経約0.01から約2モル、添加すること、

からなる群より選択される方法によって、二相リサイクル混合物を形成する工程

、

ここで、N-メチル-2-ピロリドンおよび酢酸ナトリウムの量は、上記低分子量ポリ(アリーレンスルフィド)並びに環状および直鎖状のポリ(アリーレンスルフィド)オリゴマーを溶解させるのに十分な量である、

3) 上記二相リサイクル混合物を、約240℃から約265℃の範囲の温度に、約2時間から約6時間の範囲の間加熱して、リサイクル生成物反応混合物を製造する工程、および

4) 上記リサイクル生成物反応混合物から第二高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)生成物を回収する工程。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

カルボン酸アルカリ金属は R^3-COOM の式で表すことができ、ここで促進

剤の R^3 は、1から約20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であって、アルキル、シクロアルキルおよびアリール基並びにそれらの組合せ（例、アルキルアリール、アルキルシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールアルキル、アリールシクロアルキル、アルキルアリールアルキルおよびアルキルシクロアルキルアルキル）からなる群より選択され、Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選択されるアルカリ金属である。より効率的な重合反応とするためには、 R^3 が1から約6個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、Mがリチウムまたはナトリウムであることが好ましい。所望ならば、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物を、水和物または水溶液または水中分散液として使用することができる。所望ならば、カルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、対応するカルボン酸および水酸化アルカリ金属またはアルカリ金属カルボナートとの反応によってその場製造することができる。上記重合反応混合物を製造するために用い得る、好適なカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム、2-メチルプロピオン酸リチウム、酪酸ルビジウム、吉草酸リチウム、吉草酸ナトリウム、ヘキサン酸セシウム、ヘプタン酸リチウム、2-メチルオクタン酸リチウム、ドデカン酸カリウム、4-エチルテトラデカン酸ルビジウム、オクタデカン酸ナトリウム、ヘンエイコサン酸ナトリウム、シクロヘキサンカルボン酸リチウム、シクロドデカンカルボン酸セシウム、3-メチルシクロペンタンカルボン酸ナトリウム、シクロヘキシル酢酸カリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、m-トルイル酸カリウム、フェニル酢酸リチウム、4-フェニルシクロヘキサンカルボン酸ナトリウム、p-トリル酢酸カリウム、4-エチルシクロヘキシル酢酸リチウム、およびそれらの混合物からなる群より選択される。本発明で使用される、好ましいカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、入手し易く、安価でかつ効果的であるという理由で、酢酸ナトリウム（NaOAc）である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

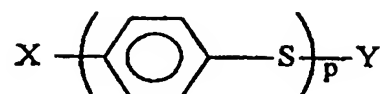
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

リサイクル混合物中に含まれる直鎖状オリゴマーは一般に次式を有する。



ここで、 $1 \leq p \leq 50$ であり、XおよびYは重合の副生物として生じる末端基である。典型的に存在するであろう末端基は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化フェニル基、チオール類およびその塩類、フェノキシ基、ヒドロキシル基およびその塩類、メルカプタン基およびその塩類、および環状アミド基、および置換されていてもよい次式のアミン類である。



ここで、 R^1 および R^2 は、1から10個の炭素原子を有するアルキル基、1から10個の炭素原子を有するカルボン酸類およびそれらの塩類から選ばれる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明のもう一つの態様においては、上記リサイクル混合物を、上記重合反応混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持すること、または、上記重合反応混合物に十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加することからなる群より選択される方法により、二相重合反応混合物を

形成することによって調製する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

上記二相重合反応混合物は、重合体に富み密度の高い液相（以下、「下層」という）および重合体に乏しく密度の低い液相（以下、「上層」という）を含む。この下層は、本質的に全ての高分子量P（AS）生成物と、一部の、好ましくは少量の、上記のより低分子量P（AS）並びに環状および直鎖状P（AS）オリゴマーを含む。上記上層は、より低分子量のP（AS）並びに環状および直鎖状P（AS）オリゴマーの残りを含む。この上層は、回収して上記リサイクル混合物として利用することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

上相は、当業者に公知の任意の方法によって上記下相から除去することができる。例えば、粘度または密度に基づいて上下相の境界を検知する手段と、所望の相の除去口を取付けた混合・静置装置中で下相を上相から分離できる。上下相の分離を促進するために、反応混合物を静置状態におくことが好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

二相リサイクル混合物を形成するためには、このリサイクル混合物中に十分な第一極性有機化合物および第一促進剤化合物を保持するか、または、十分な第二極性有機化合物および第二促進剤化合物を添加しなければならない。リサイクル混合物中に保持される第一極性有機化合物の量または第二極性有機化合物の量は、上に記載した。促進剤化合物として水が使用される場合、二相リサイクル混合物を形成するためにリサイクル混合物中に保持または添加される水の量は上記の通りである。上記促進剤化合物として使用し得るカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物は、本開示中で先に論じたものと同じである。使用されるカルボン酸アルカリ金属促進剤化合物の量は、上記した二相リサイクル混合物の形成を促進するのに十分な量である。本発明に有用なハロゲン化アルカリ金属は上記したものである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

第三工程は、二相リサイクル混合物を加熱して、第二高分子量P（AS）生成物を製造することを含む。より多量の第二高分子量P（AS）生成物を製造するため、二相リサイクル混合物は、約240℃から約270℃、好ましくは、約240℃から約265℃の範囲の温度に加熱される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

ある特定の供給原料の高分子量PPSへの転化パーセントは、製造された高分

子量PPSのグラム数を、使用した供給原料のグラム数で割り、100をかけることによって計算した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

これらのデータから、酢酸ナトリウムの量を低減しても、製造される第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスには影響がない。従って、二相条件が存在すれば、十分な第一促進剤化合物を保持することによるか、または、十分な第二促進剤化合物を添加することによって、第二高分子量PPS生成物の製造のために、第一および／または第二促進剤化合物を追加することは必要でない。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

出発材料が供給原料2だったので、この実験での転化率は、製造された第二高分子量PPS生成物の量を求め、それを第二スライムおよび第二高分子量PPS生成物の合計量で割ることによって計算した。かくして、実験番号160についての転化率は、ここに記載した計算に基づいて、58.5%であった。これらのデータから、塩化ナトリウムおよび酢酸ナトリウムが、第二高分子量PPS生成物の製造を妨害することなく、二相リサイクル混合物中にとどまり得ることを示している。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0066

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0066】

出発材料が供給原料2だったので、この例における転化率は、製造された第二高分子量PPS生成物の量を求め、それを第二スライムおよび第二高分子量PPS生成物の合計量で割ることによって計算した。かくして、実験番号170についての転化率は、ここに記載された計算法に基づいて、36.7%であった。これらのデータから分かるように、第二スライムの製造量は多くなったが、製造された第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスが低下したことによって示されるとおり、高分子量PPSの分子量はずっと高くなっている。

【手続補正13】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0068

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0068】

【表6】

表 6

実験番号	供給原料 3 (g)	NaOAc添加量 (モル)	H ₂ O添加量 (モル)	NMP添加量 (モル)	p-DCB添 加量 (g)	温度 (°C)	保持時間 (hr)	第二スラ イム (g)	高分子量 PPS生成物 生成量 (g)	メルトイン デックス (g/10分)	転化率 (%)
180	21.43	0.25	1.586	4.756 (R)	0	260	2	9.74	10.66	22	49.7
190	18.67	0.329	2.061	6.183 (R)	0	260	2	7.57	7.5	19	40.6
290	21.43	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	2	9.59	11.43	37	46.8
110	42.87	1	1.586	4.756	0	260	2	9.44	34.48	330	80.0
240	42.87	0.25	1.586	4.756 (R)	0	245	2	15.3	24.9	86	58.1

(R) : リサイクルNMP

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

実験番号180、190および290においては、供給原料3の量に比してNMPおよび水の量を増した。この増加は、データが示すように、製造される第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスを低下させた。より少量の水およびNMPしか供給原料3に添加しなかった実験番号110における330 g／10分および実験番号240における86 g／10分に比し、実験番号180、190、および290についてのメルトフローインデックス値は、22 g／10分、19 g／10分および37.16 g／10分であった。これらの実験から、二相リサイクル混合物が多量になるほど、製造される第二高分子量PPS生成物のメルトフローインデックスが高くなることが分かる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/31090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C08G 75/04, 75/14; C08F 6/00 US CL : 528/375, 374, 487, 491, 492, 501, 503 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 528/375, 374, 487, 491, 492, 501, 503 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS, search terms: high molecular weight#, low molecular weight#, (polyarylene sulfide# or polyphenylene sulfide#), cyclic, linear, recover?, two phase#, recycle?		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims No.
Y	US 5,334,701 A (ASH et al.) 02 August 1994, see entire document	1-6
Y	US 5,354,841 A (GEIBEL et al.) 11 October 1994, col. 4, lines 12 et seq., lines 46-48; col. 6, lines 66 et seq.	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 FEBRUARY 2000		Date of mailing of the international search report 21 MAR 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer: <i>Jan Truong</i> DUC TRUONG Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

(72)発明者 ビダウルリイ、フェルナンド、シー、ジュ
ニア
アメリカ合衆国 オクラホマ、バートルス
ビル、 エスイー マーチン レーン
5925

F ターム(参考) 4J030 BA03 BA49 BB22 BB23 BB28
BB31 BB42 BB56 BC01 BC02
BG04 BG10 BG27 BG34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.